

Mecánica Estadística Clásica

La función de partición clásica

Consideremos la función de partición molecular

$$q = \sum_j e^{-\beta \epsilon_j}$$

la energía clásica es la función Hamiltoniana, $H(p, q)$, entonces

$$q_{\text{clásica}} \sim \int \dots \int e^{-\beta H(p, q)} dp dq$$

$$dp \rightarrow dp_1 dp_2 \dots dp_s$$

$$dq \rightarrow dq_1 dq_2 \dots dq_s$$

$S \rightarrow$ #s de momento ó coordenada

• Considerando el gas ideal monoatómico, tenemos

$$q_{\text{trans}}(V, T) = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

el Hamiltoniano de un átomo del gas ideal monoatómico es sólo la energía,

$$H = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

$$q_{\text{clásica}} \sim \int \dots \int \exp \left\{ -\beta \frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m} \right\} dp_x dp_y dp_z \underbrace{dx dy dz}_{dV}$$

$dx dy dz$: es el volumen del contenedor, V .

$$q_{\text{clásica}} \sim V \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2/2m} dp \right\}^3 = (2\pi m kT)^{3/2} V$$

• Considerando el rotor rígido, el Hamiltoniano es

$$H = \frac{1}{2I} \left(P_{\theta}^2 + \frac{P_{\phi}^2}{\sin^2 \theta} \right)$$

I : momento de inercia

θ, ϕ : coordenadas

P_{θ}, P_{ϕ} : momentos

$$\theta \in [0, \pi]$$

$$\phi \in [0, 2\pi]$$

$$q_{\text{rot}} \sim \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\theta} dp_{\phi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta e^{-\beta H}$$

$$= (8\pi^2 I kT)$$

• Para el oscilador armónico clásico,

$$H = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2} kx^2$$

$$q_{\text{vib}} \sim \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta H} \sim \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2/2M} dp \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta kx^2/2} dx$$

$$= \frac{kT}{\nu}$$

donde $\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{M} \right)^{1/2}$

Observamos que,

q_{trans} le falta un factor de h^3

q_{rot} le falta un factor de h^2

q_{vib} le falta un factor de h

$$[h] = [\text{momento} \times \text{longitud}]$$

Asumimos que,

$$q = \sum_j e^{-\beta E_j} \rightarrow \frac{1}{h^s} \int \dots \int e^{-\beta H} \prod_{i=1}^s dp_i dq_i$$

Para un sistema de N partículas indistinguibles independientes,

$$Q = \frac{q^N}{N!} = \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \left\{ \frac{1}{h^s} \int \dots \int e^{-\beta H_j} \prod_{i=1}^s dp_{ij} dq_{ij} \right\}$$

H_j : es el Hamiltoniano de la j -ésima molécula y función de $p_{1j}, \dots, p_{sj}, q_{1j}, \dots, q_{sj}$.

Renombramos el momento y coordenadas, tal que p_1 hasta p_s representan p_{1j} hasta p_{sj} ; p_{s+1} hasta p_{2s} representan p_{1j} hasta p_{sj} , y así sucesivamente.

$$Q = \frac{1}{N! h^{sN}} \int \dots \int e^{-\beta \sum_i H_i} \prod_{i=1}^{sN} dp_i dq_i$$
$$= \frac{1}{N! h^{sN}} \int \dots \int e^{-\beta H} \prod_{i=1}^{sN} dp_i dq_i$$

donde H es el Hamiltoniano del sistema del N -cuerpo.

Conjeturamos que,

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta H(p, q)} dp dq$$

(p, q) conjunto de p 's y q 's
 $dp dq \sim \prod_{j=1}^{3N} dp_j dq_j$

Assumimos que el límite clásico de $Q(N, V, T)$ está dado por

$$Q = \sum_j e^{-\beta E_j} \rightarrow \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta H(p, q)} dp dq$$

Para un gas ideal monoatómico,

$$H(p, q) = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N (p_{xj}^2 + p_{yj}^2 + p_{zj}^2) + U(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

sustituyendo esta ecuación en la anterior,

$$Q_{\text{clásico}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3N/2} Z_N \quad \text{donde } Z_N = \int e^{-U(x, \dots, z_N)/kT} dx_1 \dots dz_N$$

Z_N es llamada la "integral de configuración clásica".

- Suponer que el Hamiltoniano de una molécula se escribe como,

$H = H_{\text{clásico}} + H_{\text{cuántico}}$	$H_{\text{clásico}}$: 5 grados de libertad tratados clásicamente
	$H_{\text{cuántico}}$: grados de libertad tratados no-clásicamente

$$q = q_{\text{clásico}} \cdot q_{\text{cuántico}}$$

donde

$$q_{\text{clásico}} = \frac{1}{h^5} \int e^{-\beta H_{\text{clásico}}(p, q)/kT} dp_1 dq_1 \dots dp_5 dq_5$$

Si,

$$H = H_{\text{clásico}} + H_{\text{cuántico}}$$

$$Q = Q_{\text{clásico}} Q_{\text{cuántico}}$$

$$= \frac{Q_{\text{cuántico}}}{N! h^{3N}} \int e^{-H_{\text{clásico}}/kT} dp_{\text{clásico}} dq_{\text{clásico}}$$

Espacio fase y la ecuación de Liouville

Consideremos un sistema clásico conteniendo N moléculas interactuando.

- Cada molécula tiene " s " grados de libertad y requiere " s " coordenadas.
- $\lambda = sN$ coordenadas necesarias para describir la posición de las moléculas.
- Las λ coordenadas, q_1, \dots, q_λ describen la orientación del sistema de N cuerpos.
- Para cada coordenada q_i corresponde un momento conjugado p_i .
- Las coordenadas espaciales $\{q_i\}$ y momentos $\{p_i\}$ especifican el estado mecánico clásico.
- Construimos un espacio Euclideo de 2λ dimensiones, con 2λ ejes rectangulares, cada uno con coordenadas espaciales q_1, \dots, q_λ y momentos p_1, \dots, p_λ .

De acuerdo con Gibbs tenemos un espacio conceptual llamado "espacio fase".

El estudio clásico del sistema de N cuerpos en un tiempo t está especificado en la localización de un punto en el espacio fase, tal punto es llamado un "punto fase". La trayectoria del punto fase está dada por las ecuaciones de movimiento de Hamilton:

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j} \quad \text{y} \quad \dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j} \quad \text{con } j=1, \dots, l=3N$$

Estas $2l$ ecuaciones pueden ser integradas para dar $\{q_j(t)\}$ y $\{p_j(t)\}$. Denotamos a estos conjuntos por $q(t)$ y $p(t)$. Las constantes de integración pueden ser fijadas en un tiempo t_0 .

Consideremos un ensemble microscópico de un sistema aislado.

- Consideremos un número A de sistemas aislados con valores N, V, E .
- Cada sistema en el ensemble tiene un punto fase en el mismo espacio fase.
- Las trayectorias son independientes.
- El postulado de igual probabilidad dice que para un ensemble microscópico la densidad es uniforme en la energía constante "superficie" en el espacio fase, donde el valor de la energía en la superficie es ella en el sistema aislado.

Definimos un número de densidad $f(p, q, t)$, tal que el número de sistemas en el ensamble que tienen los puntos fase en $dp dq$ alrededor del punto p, q en el tiempo t es $f(p, q, t) dp dq$. Tenemos

$$\int \dots \int f(p, q) dp dq = A$$

El promedio del ensamble de una función $\Phi(p, q)$ del momento y coordenada es,

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{A} \int \dots \int \Phi(p, q) f(p, q, t) dp dq$$

La dependencia de tiempo de f es dada por la ecuación de Liouville. Consideremos un elemento de volumen $\delta p_1 \dots \delta p_n \delta q_1 \dots \delta q_n$ en $p_1 \dots p_n, q_1 \dots q_n$. El número de puntos fase dentro del volumen en algún instante es

$$\delta N = f(p_1, \dots, p_n, q_1, \dots, q_n, t) \delta p_1 \dots \delta p_n \delta q_1 \dots \delta q_n$$

Este número cambiará con el tiempo donde que la trayectoria del punto fase estará dentro y fuera del elemento de volumen; el número entrando en un "frente" será diferente del que pase en el otro "frente".

Consideremos dos frentes perpendiculares al eje- q_1 en q_1 y $q_1 + \delta q_1$.

$$f(q_1, \delta q_1, \dots, \delta q_n, p_1, \dots, p_n)$$

: # de puntos fase entrando en el primer frente.

$$f(q_1 + \delta q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) \times \dot{q}_1(q_1 + \delta q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) \delta q_1 \dots \delta q_n \delta p_1 \dots \delta p_n$$

expandimos f y \dot{q}_1 en términos lineales en δq_1 ,

$$\left(f + \frac{\partial f}{\partial q_1} \delta q_1 \right) \left(\dot{q}_1 + \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} \delta q_1 \right) \delta q_2 \cdots \delta q_n \delta p_1 \cdots \delta p_n + \dots$$

restando estas ecuaciones, tenemos el flujo neto en la dirección q_1 ,

$$\text{flujo neto} = - \left(\frac{\partial f}{\partial q_1} \dot{q}_1 + f \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} \right) \delta p_1 \cdots \delta p_n \delta q_1 \cdots \delta q_n \text{ en dirección } q_1$$

El flujo en la dirección p_1 es,

$$- \left(\frac{\partial f}{\partial p_1} \dot{p}_1 + f \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} \right) \delta p_1 \cdots \delta p_n \delta q_1 \cdots \delta q_n \text{ el cambio en todos los frentes es,}$$

$$- \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial q_j} \dot{q}_j + f \frac{\partial \dot{q}_j}{\partial q_j} + \frac{\partial f}{\partial p_j} \dot{p}_j + f \frac{\partial \dot{p}_j}{\partial p_j} \right) \delta p_1 \cdots \delta p_n \delta q_1 \cdots \delta q_n \text{ esto es igual}$$

al cambio de δN con el tiempo, así tenemos

$$\frac{d(\delta N)}{dt} = - \sum_{j=1}^n \left[f \left(\frac{\partial \dot{q}_j}{\partial q_j} + \frac{\partial \dot{p}_j}{\partial p_j} \right) + \left(\frac{\partial f}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial f}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) \right] \delta p_1 \cdots \delta p_n \delta q_1 \cdots \delta q_n \rightarrow (*)$$

podemos simplificar el resultado desde

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j} \text{ y } \dot{p}_j = - \frac{\partial H}{\partial q_j}$$

el primer término en [...] es,

$$\frac{\partial \dot{q}_j}{\partial q_j} + \frac{\partial \dot{p}_j}{\partial p_j} = 0$$

dividiendo la ec. (*) por el elemento de volumen mismo en los puntos $p_1, \dots, p_n, q_1, \dots, q_n$ así podemos escribir el espacio fase

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial f}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) \rightarrow (**)$$

el rango de cambio de la densidad así punto estacionario

podemos escribir la ec. (**) usando q_j y p_j (ecuación de Liouville, la más fundamental de la mecánica estadística)

$$\frac{df}{dt} = - \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial f}{\partial q_j} - \frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{\partial f}{\partial p_j} \right)$$

En coordenadas cartesianas para N cuerpos,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j}{m_j} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_j} f + \sum_{j=1}^N \vec{F}_j \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_j} f = 0$$

Equipartición de la energía

Considerando la expresión para el promedio de la energía de una molécula en un sistema de moléculas independientes,

$$\bar{\epsilon} = \frac{\iint H e^{-\beta H} dp_1 \dots dq_s}{\iint e^{-\beta H} dp_1 \dots dq_s}$$

Multiplicando por el número total de moléculas de la energía total del sistema, diferenciando con respecto a T obtenemos la capacidad de calor en volumen constante.